

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349579

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 D 301/12		C 0 7 D 301/12	
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02	1 0 2 X
C 0 7 D 303/04		C 0 7 D 303/04	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平10-158831	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成10年(1998)6月8日	(72)発明者	黒田 信行 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	山中 光男 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	山崎 修 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 エポキシシクロデカジエンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、即ち、1,5,9-シクロデカトリエンから高い反応速度且つ高収率で1,2-エポキシ-5,9-シクロデカジエンを製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、タングステン化合物及び三級アミン又はその塩の存在下、1,5,9-シクロデカトリエンと過酸化水素を接触させて、1,5,9-シクロデカトリエンのモノエポキシ化を行うことを特徴とするエポキシシクロデカジエンの製造方法によって解決される。

【特許請求の範囲】

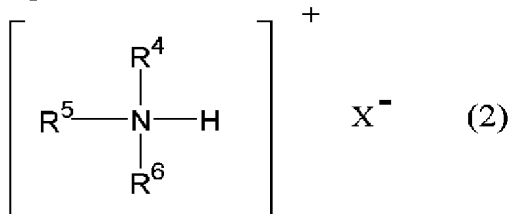
【請求項1】 タングステン化合物及び一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一或いは異なっているも良く、無置換又は置換基を有していても良い、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基若しくは炭素数6～8のアリール基を示す。)で示される三級アミン又は一般式(2)

【化2】



(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一或いは異なっているも良く、無置換又は置換基を有していても良い、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基若しくは炭素数6～8のアリール基を示し、 X は、アンモニウムイオンと対イオンを形成し得る原子又は原子団を示す。)で示される三級アミンの塩の存在下、1,5,9-シクロドデカトリエンと過酸化水素とを接触させて、1,5,9-シクロドデカトリエンのモノエポキシ化を行うこと

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1,5,9-シクロドデカトリエンを過酸化水素によりモノエポキシ化して1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンを製造する方法に関する。1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンは、活性なエポキシ基と炭素-炭素不飽和結合を有するため、塗料、接着剤等の樹脂成分となり得るばかりでなく、シクロドデカノンへの変換により、さらにラクタム類、ラク

【0002】

【従来の技術】従来、1,5,9-シクロドデカトリエンと過酸化水素とを接触させて、1,5,9-シクロドデカトリエンをモノエポキシ化して1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンを製造する方法としては、蟻酸及び過酸化水素からその場で形成される過蟻酸で1,5,9-シクロドデカトリエンをモノエポキシ化する方法(特公昭56-104877号公

報)があるが、この方法では仕込み過酸化水素の収率が低く、しかも装置に対する腐食性が高い蟻酸を用いなければならない。また、二酸化セレン、亜セレン酸又は亜セレン酸アルキルエステルを触媒として1,5,9-シクロドデカトリエンをモノエポキシ化する方法(特公昭45-13331号公報)では、反応時間が非常に長く、しかも触媒として毒性の高いセレン化合物を用いる必要がある。更に、タングステン酸を触媒として90%過酸化水素を使用して1,5,9-シクロドデカトリエンをモノエポキシ化する方法(Bull.Chem.Soc.Jpn., 42, 1604(1969))が知られているが、この方法では危険性の高い高濃度の過酸化水素を使用して長時間反応を行う必要があり、しかも仕込み過酸化水素の収率が低い。即ち、これらいずれの方法も工業的な製造方法としては問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の従来技術の問題点を解決し、1,5,9-シクロドデカトリエンから高い反応速度且つ高収率で1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンを製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、タングステン化合物及び一般式(1)

【0005】

【化3】

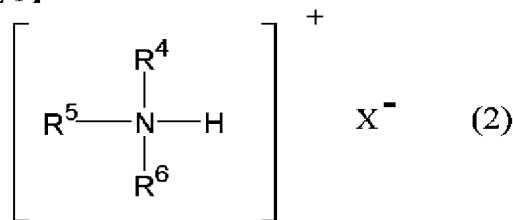


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一或いは異なっているも良く、無置換又は置換基を有していても良い、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基若しくは炭素数6～8のアリール基を示す。)

【0006】で示される三級アミン又は一般式(2)

【0007】

【化4】



(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一或いは異なっているも良く、無置換又は置換基を有していても良い、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基若しくは炭素数6～8のアリール基を示し、 X は、アンモニウムイオンと対イオンを形成し得る原子又は原子団

を示す。)

【0008】で示される三級アミンの塩の存在下、1,5,9-シクロドデカトリエンと過酸化水素とを接触させて、1,5,9-シクロドデカトリエンのモノエポキシ化を行うことを特徴とするエポキシシクロデカジエンの製造方法によって解決される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において使用するタングステン化合物としては、例えば、タングステン酸、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸リチウム、タングステン酸アンモニウム等のタングステン酸又はその塩；十二タングステン酸ナトリウム、十二タングステン酸カリウム、十二タングステン酸アンモニウム等の十二タングステン酸塩；リントングステン酸、リントングステン酸ナトリウム、ケイトングステン酸、ケイトングステン酸ナトリウム、リンバナドタングステン酸、リンモリブドタングステン酸等のタングステン原子を含むヘテロポリ酸又はその塩等が挙げられるが、好ましくはタングステン酸ナトリウム、リントングステン酸、ケイトングステン酸、更に好ましくはタングステン酸ナトリウム、リントングステン酸が使用される。これらタングステン化合物は単独でも、二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0010】本発明の反応において使用する前記タングステン化合物の量は、1,5,9-シクロドデカトリエンに対して好ましくは0.002~10重量%、更に好ましくは0.005~1重量%である。

【0011】本発明の反応では、タングステン化合物に加えて、前記の一般式(1)で示される三級アミン又は一般式(2)で示される三級アミンの塩を反応系に存在させて、1,5,9-シクロドデカトリエンのモノエポキシ化反応が行われる。一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一或いは異なっているが、無置換又は置換基を有しているが、炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基若しくは炭素数6~8のアリール基を示す。一般式(2)において、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一或いは異なっているが、無置換又は置換基を有しているが、炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基若しくは炭素数6~8のアリール基を示し、Xは、アンモニウムイオンと対イオンを形成し得る原子又は原子団を示すが、例えば、ハロゲン原子、 HSO_4 、 ClO_4 、 H_2PO_4 、 NO_3 、 BF_4 、 $HSiF_6$ 、 $OCOH$ 又は $OCOCH_3$ を示す。

【0012】本発明の反応において使用する三級アミンとしては、例えば、トリn-ヘキシルアミン、トリn-ヘプチルアミン、トリス(2-エチルヘキシル)アミン、トリn-オクチルアミン、トリn-デシルアミン、トリn-ドデシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルn-オクタデシルアミン等が挙げられるが、好ましくはトリn-ヘキシルアミン、トリn-ヘプチルアミン、ト

リス(2-エチルヘキシル)アミン、トリn-オクチルアミン、トリn-デシルアミン、トリn-ドデシルアミン、更に好ましくはトリn-ヘキシルアミン、トリn-ヘプチルアミン、トリス(2-エチルヘキシル)アミン、トリn-オクチルアミン、トリn-ドデシルアミンが使用される。これら三級アミンは単独でも、二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0013】本発明の反応において使用する三級アミンの塩としては、例えば、トリn-ヘキシルアミンリン酸二水素塩、トリn-ヘキシルアミン塩酸塩、トリn-ヘキシルアミン硫酸水素塩、トリn-オクチルアミンリン酸二水素塩、トリn-オクチルアミン塩酸塩、トリn-オクチルアミン硫酸水素塩、トリn-ドデシルアミンリン酸二水素塩、トリn-ドデシルアミン塩酸塩、トリn-ドデシルアミン硫酸水素塩等が挙げられるが、好ましくはトリn-オクチルアミンリン酸二水素塩、トリn-オクチルアミン塩酸塩、トリn-オクチルアミン硫酸水素塩、トリn-ドデシルアミンリン酸二水素塩、トリn-ドデシルアミン塩酸塩、トリn-ドデシルアミン硫酸水素塩、更に好ましくはトリn-オクチルアミンリン酸二水素塩、トリn-オクチルアミン塩酸塩、トリn-オクチルアミン硫酸水素塩が使用される。これら三級アミンの塩は単独でも、二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0014】本発明の反応において使用する前記の三級アミン或いはその塩の量は、1,5,9-シクロドデカトリエンに対して好ましくは0.002~10重量%、更に好ましくは0.005~1重量%である。これら三級アミンとその塩は、二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0015】本発明の反応において使用する過酸化水素は、取り扱い上の安全性や経済性を考慮すると、1~70重量%水溶液のものをを用いるのが好ましい。その使用量は、1,5,9-シクロドデカトリエンに対して好ましくは0.05~1.0倍モル、更に好ましくは0.1~0.8倍モルである。使用量が1.0倍モルより多いとジエポキシドの生成量が増加し、モノエポキシドの選択率が低下するため望ましくない。また、過酸化水素は反応開始時に全量を加えても良いし、反応中に少量ずつ分割して加えても良い。

【0016】本発明の反応は有機相と水相の二相で行われるが、この時水相は酸性であることが望ましく、必要に応じて反応系内に酸を予め添加する。添加する酸としては、リン酸、硫酸、塩酸、過塩素酸、ヘキサフルオロケイ酸、硝酸、テトラフルオロホウ酸等が挙げられるが、好ましくはリン酸、硫酸、更に好ましくはリン酸が使用される。その添加量は、三級アミン又はその塩に対して、0~50倍モルが好ましい。

【0017】本発明の反応では有機溶媒を使用することも出来る。使用する有機溶媒は水と均一に混ざり合わず且つ反応を阻害しないものであれば特に制限はなく、例えば、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン

10

20

30

40

50

等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類；シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族非ハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族非ハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類が挙げられる。これら溶媒は単独でも、二種以上を混合して使用しても差し支えない。その使用量は、1,5,9-シクロドデカトリエンに対して好ましくは0~30重量倍、更に好ましくは0~20重量倍である。

【0018】本発明の反応は、1,5,9-シクロドデカトリエンと過酸化水素とが分離した二液相で行うことが好ましく、例えば、不活性ガス雰囲気にて、1,5,9-シクロドデカトリエン、過酸化水素、タングステン化合物及び三級アミン又はその塩を混合し、加熱攪拌する等の方法によって、常圧下又は加圧下で行われる。その際の反応温度は、好ましくは20~120℃、更に好ましくは30~90℃である。また、得られた生成物は、例えば、分液後に蒸留等によって、単離、精製することが出来る。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて、本発明を具体的に説明する。

【0020】実施例1

還流冷却器、窒素吹き込み管、温度計を備えた内容積50mlのガラス製三口フラスコに、60重量%過酸化水素水1.71g(30.2mol)及び1,5,9-シクロドデカトリエン19.7g(121mol)を仕込み、更に、リンタングステン酸を50mg/ml含む水溶液0.08ml(リンタングステン酸として4mg)、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液0.08ml(トリ*n*-オクチルアミンとして4mg)及びリン酸を50mg/ml含む水溶液0.08mlをそれぞれマイクロピペットを用いて加え、窒素雰囲気にて、90℃で1時間加熱攪拌した。反応後、室温まで冷却し、得られた反応液の分析を行った。反応液の分析は、残存する過酸化水素はヨードメトリーにより、残存する1,5,9-シクロドデカトリエン(以下C D Tと称する)及び生成した1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン(以下モノエポキシドと称する)をガスクロマトグラフィーにより行った。その結果、過酸化水素転化率は99.4%、C D T転化率は21.3%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.1mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は83.2mol%であった。

【0021】実施例2

実施例1において、リン酸水溶液を加えなかったこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は91.7%、C D T転化率は19.2%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.4mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は82.8mol%であった。

【0022】比較例1

実施例2において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液を添加しなかったこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は

3.7%、C D T転化率は3.0%であった。

【0023】実施例3

実施例2において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液の量を0.24ml(トリ*n*-オクチルアミンとして12mg)に変えたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.1%、C D T転化率は23.8%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は93.4mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は83.4mol%であった。

【0024】実施例4

実施例1において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液をトリ*n*-ドデシルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液0.08ml(トリ*n*-ドデシルアミンとして4mg)に変えたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.1%、C D T転化率は21.6%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.7mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は83.0mol%であった。

【0025】実施例5

20 実施例1において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液をトリ*n*-ヘキシルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液0.08ml(トリ*n*-ヘキシルアミンとして4mg)に変えたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.4%、C D T転化率は21.3%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.1mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は83.2mol%であった。

【0026】実施例6

30 実施例2において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液をトリ*n*-オクチルアミンリン酸二水素塩12mgに変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.8%、C D T転化率は24.2%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.2mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は85.5mol%であった。

【0027】実施例7

40 実施例2において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液をトリ*n*-オクチルアミン塩酸塩12mgに変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.8%、C D T転化率は23.8%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は94.0mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は84.0mol%であった。

【0028】実施例8

50 実施例2において、トリ*n*-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液をトリ*n*-オクチルアミン硫酸水素塩12mgに変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は99.8%、C D T転化率は22.6%、消費C D T基準のモノエポキシド選択率は95.2mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は8

5.0mol%であった。

【0029】実施例9

実施例1において、リンタングステン酸を50mg/ml含む水溶液をタングステン酸ナトリウムを50mg/ml含む水溶液0.04ml(タングステン酸ナトリウムとして2mg)、トリn-オクチルアミンを50mg/ml含むトルエン溶液の量を0.12ml(トリn-オクチルアミンとして6mg)、リン酸を50mg/ml含む水溶液の量を0.12mlに変えたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、過酸化水素転化率は

99.6%、CDT転化率は24.4%、消費CDT基準のモノエポキシド選択率は94.8mol%、消費過酸化水素基準のモノエポキシド選択率は86.0mol%であった。

【0030】

【発明の効果】本発明により、1,5,9-シクロドデカトリエンから高い反応速度且つ高収率で1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンを製造する方法を提供することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 竹本 博文
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

DERWENT-ACC-NO: 2000-111656

DERWENT-WEEK: 200780

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of epoxy
cyclododecadiene useful as
intermediate material for
synthesising synthetic fibre
including polyamide and polyester
in high yielding process

INVENTOR: KURODA N; TAKEMOTO H ; YAMANAKA M ;
YAMAZAKI O

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1998JP-158831 (June 8, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 11349579 A	December 21, 1999	JA
JP 4013334 B2	November 28, 2007	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11349579A	N/A	1998JP-158831	June 8, 1998
JP 4013334B2	Previous Publ	1998JP-158831	June 8, 1998

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C07D301/12 20060101
CIPP	C07D301/12 20060101
CIPS	B01J31/02 20060101
CIPS	B01J31/02 20060101
CIPS	C07B61/00 20060101
CIPS	C07D303/04 20060101
CIPS	C07D303/04 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11349579 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A method of producing epoxy cyclododecadiene is new. DETAILED DESCRIPTION - A method of producing epoxy cyclododecadiene is new, which comprises bringing 1,5,9-cyclododecatiene into contact with hydrogen peroxide in the presence of a tungsten compound and tertiary amine of formula (1) or tertiary amine salt of formula

(2) to cause monoepoxidation of 1,5,9-cyclododecatriene. Formula (1) $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ Formula (2) $[\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{H}]^+ \text{X}^-$ R_1, R_2 and R_3 = independently unsubstituted or optionally substituted 1-18C alkyl group, 7-12C aralkyl group or 6-8C aryl group; R_4, R_5 and R_6 = independently unsubstituted or optionally substituted 1-18C alkyl group, 7-12C aralkyl group or 6-8C aryl group; X = atom or atomic group capable of forming counter ion with ammonium ion.

USE - As intermediates for polyamides and polyesters useful in synthetic fibre production.

ADVANTAGE - A method of producing 1,2-epoxy-5,9-cyclododecadiene in a high yield from 1,4,9-cyclododecatriene with a high reaction rate.

TITLE-TERMS: PRODUCE EPOXY USEFUL INTERMEDIATE
MATERIAL SYNTHESIS SYNTHETIC FIBRE
POLYAMIDE POLYESTER HIGH YIELD
PROCESS

DERWENT-CLASS: A41 E13

CPI-CODES: A01-F; E06-A02D; N03-C02; N04-B;
N05-D;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A674 A940 B115
C108 M411 M414 M416 M730 Q421

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code D000 D130 M280
M320 M412 M511 M520 M530 M540
M720 N213 N306 N309 N342 N411
N422 N442 N513 Q110 R042 Ring
Index Numbers 07846 Markush
Compounds 0010IP501

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; G0964 G0817 D01
D51 D54 D24 D22 D32
D79 D42 D57 D59 D92
F47; H0271; L9999
L2471; L9999 L2084;
L9999 L2175; L9999
L2437*R;

Polymer Index [1.2]
018 ; G1581 G1558 D01
F47 D24 D22 D32 D79
D42 D54 D51 D57 D59
D92; H0271; L9999
L2471; L9999 L2084;
L9999 L2175; L9999
L2437*R;

Polymer Index [1.3]
018 ; ND03; ND08;

Polymer Index [1.4]
018 ; D00 D60 F20 P*
5A O* 6A W* 6B Tr;
C999 C102 C000; C999

C259;

Polymer Index [1.5]
018 ; D01 D11 D10
D18*R D50 D83 D84 D85
D86 D87 D88 D89 D90
D91 D92 D93 D94 D95
F08 F07; C999 C124
C113; C999 C259;

Polymer Index [1.6]
018 ; D01 D11 D10
D18*R D50 D61*R D83
D84 D85 D86 D87 D88
D89 D90 D91 D92 D93
D94 D95 F16; C999 C124
C113; C999 C259;

Polymer Index [1.7]
018 ; D01 D11 D10 D50
D94 F08 F07; C999 C124
C113; C999 C259;

Polymer Index [2.1]
018 ; H0011*R; P0055;
S9999 S1070*R; P0839*R
F41 D01 D63;

Polymer Index [2.2]
018 ; H0011*R; P0055;
S9999 S1070*R; P0635*R
F70 D01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2000-034137